

POWERED BY **Dialog**

Forming carbon based film on oxide surface - having intermediate buffer layer relaxing stress strain

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2182880	A	19900717	JP 88258971	A	19881014	199034	B
JP 2571957	B2	19970116	JP 88258971	A	19881014	199707	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 88235481 A (19880919); JP 88258971 A (19881014)

Patent Details

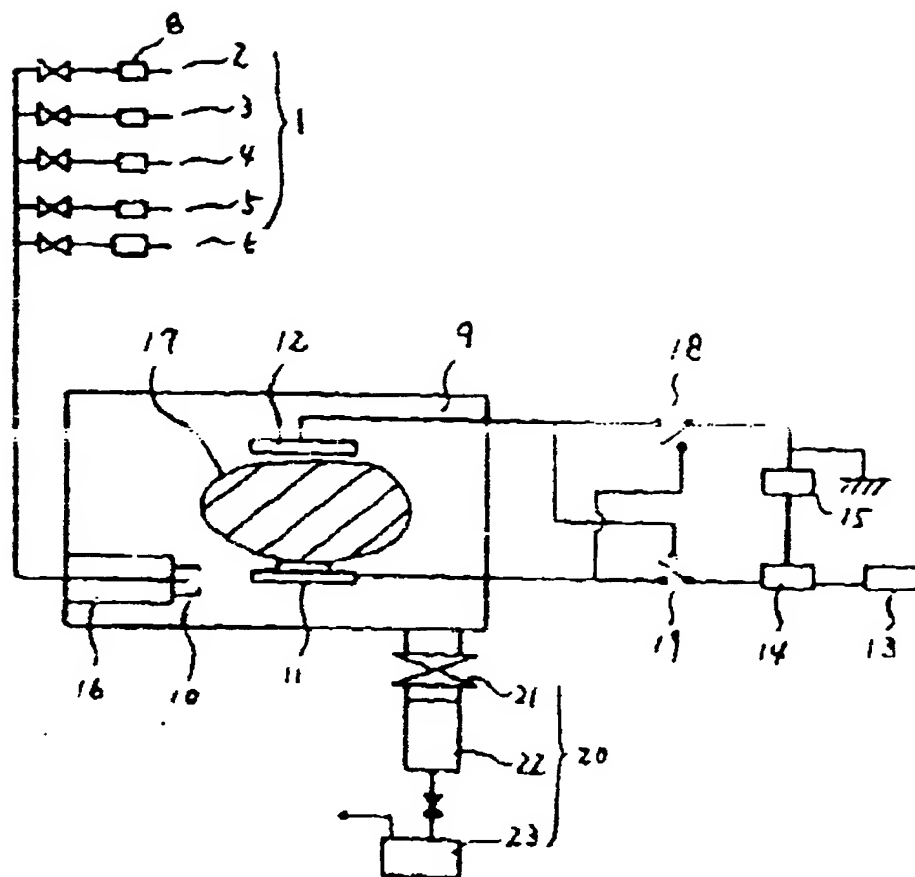
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2571957	B2		5	C23C-016/26	Previous Publ. patent JP 2182880

Abstract:

JP 2182880 A

Process for forming a C(-based) film on an oxide surface of a substrate incorporating a buffer layer with the purpose of relaxing stress strain, or matching lattice constants and thermal expansion coeffs., comprises: (1) generating a plasma by applying dc or a high freq. energy between a first and a second electrodes mounted on substrate having an oxide surface, in a press.-reduced reaction vessel while introducing a silicide gas opt. with a carbide gas and an additive gas, to thereby effecting decomposn. reaction of the gas to form an interfacial buffer layer on the substrate; and (2) depositing on the buffer layer a C(-based) film by effecting decomposition reaction of a hydrocarbon gas introduced therein opt. with an additive gas.

USE/ADVANTAGE - Provides a functional C film on a substrate with improved adhesibility. (5pp Dwg.No.0/3)



Derwent World Patents Index
© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 8371493

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2571957号

(45) 発行日 平成9年(1997) 1月16日

(24) 登録日 平成8年(1996) 10月24日

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26			C 2 3 C 16/26	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 2 3 C 16/02			C 2 3 C 16/02	
// H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	

請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-258971

(22) 出願日 昭和63年(1988) 10月14日

(65) 公開番号 特開平2-182880

(43) 公開日 平成2年(1990) 7月17日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-235481

(32) 優先日 昭63(1988) 9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 伊藤 健二

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
半導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
半導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 青柳 修

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
半導体エネルギー研究所内

審査官 吉水 純子

(56) 参考文献 特開 昭63-153275 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 パッファ層を介した炭素または炭素を主成分とする被膜及びその作製方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地酸化物表面を有する基材と、主にアモルファス構造であり、 SP^2 結合を有する炭素または炭素を主成分とする被膜との間に格子定数および熱膨張係数または応力歪の緩和を目的とするパッファ層を設けることを特徴とするパッファ層を介した炭素または炭素を主成分とする被膜。

【請求項2】 特許請求の範囲第1項に記載のパッファ層はアモルファスシリコン、アモルファスシリコンカーバイドとすることを特徴とするパッファ層を介した炭素または炭素を主成分とする被膜。

【請求項3】 減圧状態を保持可能な反応容器内に珪化物気体、または該気体と、炭化物気体および添加物気体に導入し、第1の電極と被形成面である酸化物表面を有する基板が載せられた第2の電極との間に直流または高周

2

波エネルギーを加えて発生させたプラズマにより前記反応気体を分解反応せしめて界面パッファ層を形成したのち、炭化水素化合物気体、またはこれに加えて、添加物気体とを分解反応せしめて、上記界面パッファ層上に主にアモルファス構造であり、 SP^2 結合を有する炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する工程を特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

「発明の利用分野」

本発明は、炭素系被膜を応用する上で、酸化物表面を有する基材に対し、界面特性、特に密着性を向上させ、炭素系被膜の特徴である耐摩耗性、高平滑性、高硬度等の諸特性を最大限に引き出すものである。

「従来の技術」

従来より、多種多様な基材に炭素または炭素を主成分

とする被膜を形成することが試みられているが、下地基材の違いによって必ずしも満足のいく密着性が得られていないのが現状である。

特に、酸化物基材に関しては、本質的に炭素系被膜と良好な界面特性、主に密着性が得られないことから、新しい技術の開発が急がれる。

「従来技術の問題点」

界面密着性が良好でない原因として、カーボン系有機汚染物あるいは酸化性汚染物が下地基材に含浸または表面に吸着している為と考えられているが、これらがどのように作用しているかは不明な点が多い。

そして上記汚染物に関してはUV（紫外線）を用いたオゾン処理または真空加熱処理およびイオンボンバート処理等で軽減できることは周知のことである。

しかし基材自身が酸化物の場合、基材表面には酸素を介した結合を有している。そこに炭素系被膜を形成する際、界面付近において、炭素と酸素が反応し、COが形成されこの界面に吸着または含有される。これは本来、気体であるために表面から離脱する。結果として、これらの上面に炭素または炭素を主成分とする被膜が形成されたとしても、界面にC-O結合が混在していればこの結合は本来気体性であるため、初期及び経時に密着性が低下することは明らかである。

原子間結合エネルギーを以下に示す。

C-O	250Kcal/mol
C-C	144 "
O-H	102 "
Fe-O	98 "
C-H	81 "
Si-O	192 "
Si-O	104 "
H-H	104 "
Si-H	75 "

「問題を解決すべき手段」

本発明は、炭素または炭素を主成分とする被膜を酸化物表面を有する基材上に形成する前に格子定数、熱膨張係数または応力歪を緩和する目的で下地基材と炭素系被膜との間にバッファ層を設けることを特徴とするものである。

特に $-5 \sim -20 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ の圧縮応力を有す炭素系被膜と下地酸化物表面を有する基材との間での応力緩和と、下地基材との界面のC-O結合を排除することで、従来困難とされていた酸化物基材上に密着性を向上させた炭素または炭素を主成分とする被膜形成を可能としたものである。

炭素膜のコーティングに介しては、本出願人の出願になる特許願「炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法」（昭和63年3月2日出願）が知られている。上記の目的を達成する為に、本発明の実施に使用したバッファ層および炭素系被膜の作製装置の概要を実施例に

従って説明する。

「実施例1」

第1図は平行平板型プラズマ装置で、ガス系(1)において、キャリアガスである水素を(2)より、反応性気体である珪化水素気体、例えばシラン、ジシランを(3)より、炭化水素気体、例えばメタン、エチレンを(4)、それらのエッチング用気体である弗化物気体、例えば三弗化窒素、六弗化硫黄等を(5)より、また炭素系被膜専用のエッチング気体として酸素を(6)より、バルブ(7)、流量計(8)を介して反応系(9)中のノズル(10)より導入する。

反応系(9)では減圧下にて珪素系被膜、炭化珪素系被膜および炭素系被膜の成膜およびそれらのエッチング処理を行う。反応系(9)では第1の電極(11)、第2の電極(12)を有し、一対の電極(11)、(12)間には高周波電源(13)、マッチングトランス(14)、直流バイアス電源(15)より電気エネルギーが加えられ、プラズマが発生する。反応性気体のより一層の分解を促進する為には、2.45GHzのマイクロ波にて、200~2KWのマイクロ波励起を用いるのはよい。

本実施例によると、酸化物基材、例えばアルミニウム基板上に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ またはこれに添加物を加えた磁性材料を第1の電極即ち切り換えスイッチ(18)、(19)を選択して、接地側にセットした。次にこの反応系を $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ 以下に真空引きして基材上および反応容器内の残存気体を除去した。その後、反応性気体であるモノシラン、例えばH₂ベース3%シランを導入し、0.01~1torr、代表的には0.1torrに圧力調整バルブ(21)にて調整し、高周波電圧を印加し、反応性気体をプラズマ化させ、周知の如く、Si-SiおよびSi-H結合を多数形成したアモルファス構造または微結晶構造を含有するアモルファス構造の珪素膜(a-Si)（実際は水素も添加されている）を10Å/min.の成膜速度で20~500Å代表的には100Åで生成した。

次に切り換えスイッチ(18)、(19)を選択して、基材が高周波印加電極側になるようにする。この状態で反応性気体であるメタンと水素とを2:1の割合で導入し、0.01~1.0torr代表的には0.1torrに調整し、高周波電圧を印加して反応性気体をプラズマ化させた。すると、プラズマ中の電子がイオンと移動度の差および質量の差により、高周波が印加された電極に電荷が蓄積される。するとプラズマの電位との間に電界が発生し、プラズマ中にとり残された正イオン（例えばC, CH, CH₂, H）が加速され、炭素系被膜の堆積過程において耐エッチング性の低いグラファイト成分がエッチング除去されながらSP結合を有するアモルファスカーボンを堆積させることが可能となる。その結果、硬質の炭素性被膜が20Å/min.の成膜速度で100~5000Å代表的には1000Å形成される。反応後の不要物は排気系(20)より圧力調整バルブ(21)、ターボ分子ポンプ(22)、ロータリーポンプ(2

3)を経て排気される。こうして得られた炭素系被膜はピッカース硬度が1000~7000Kg/mm² 代表的には2000~2500Kg/mm² 前後である。

以上により、第2図に示す下地基材(24)、例えばガラスは500~600Kg/mm²、バッファ層(25)が1000Kg/mm²、炭素系被膜(26)が2000~2500Kg/mm²の構成が得られ、従来の問題を解決すべく、被膜構成方法が確立されたのである。

「実施例2」

第2図は実施例1とは異なる方法により、本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜形成を行なうため用いたプラズマ装置の概略図である。

第1の電極(40)、第2の電極(41)、第3の電極(42)からなる反応空間(27)において第3の電極に基板(28)をセットする。この電極は定常時フローティング電位に保たれており、外部より任意にバイアスが加えられる様になっている。

実施例1に示した自己バイアスと同時の現象が第3の電極近傍で起こりバイアス印加時に、発生した電界により生じたイオンシース内は前期実施例1の炭素系被膜を形成する場合と同等の膜質を保証するものである。また、珪素系被膜形成の際は高周波バイアス(33)の印加を止める。高周波電源(29)には高周波電源(30)、マッチングトランス(31)、トランスの出力側中点(32)、高周波バイアス(33)1~500KHz例えば50KHzで構成されており、ガスミキサー(35)を経て反応系に導入*

*される。排気系(36)圧力調整バルブ(37)、ターボ分子ポンプ(38)、スータリーポンプ(39)とにより構成され、不要気体を排気する。また、本実施例では高周波バイアスを用いたが、直流バイアスでも同様の結果が得られることは言うまでもない。

上記方式については、本発明人の出願による特許願(D)「薄膜形成方法」(昭和63年5月24日)が知られている。

「効果」

本発明によれば、従来難しいとされていた基材、特に酸化物基材上に対し、界面応力緩和効果、即ち応力を階段状に制御可変すること、および本質的に整合性の悪いとされる酸化物と炭化物を直接接触させないことによる界面C-O結合の阻止効果がバッファ層により期待できる。

以上により、界面特性、特に密着性の初期および経時変化に対し、多大な改善効果があることを見出したものである。

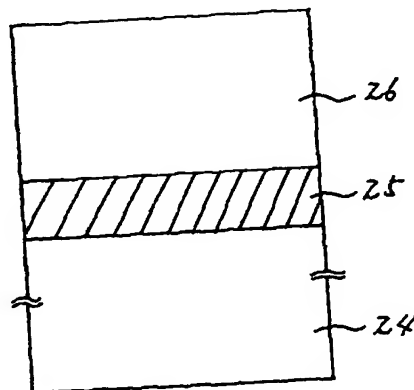
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の実施に使用した平行平板型プラズマ装置の概要を示す。

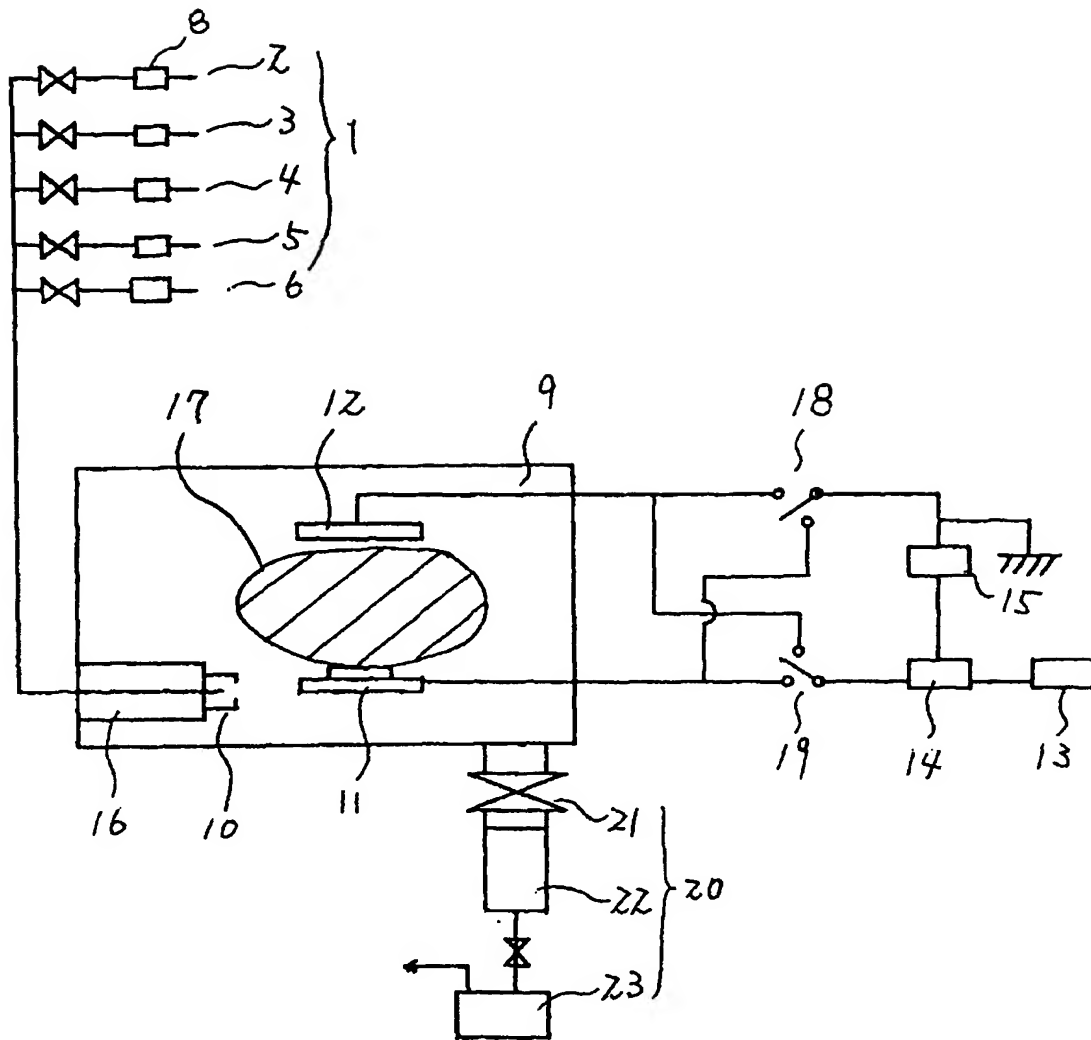
第2図は本発明により作製されたバッファ層を介して形成した炭素系被膜の断面を示す。

第3図は本発明の実施に使用したプラズマ装置の概要を示す図。

【第2図】



【第1図】



【第3図】

